

51

Int. Cl.:

C 07 c. 87/36

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

12 o, 25

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 164 169

Aktenzeichen: P 21 64 169.0

Anmeldetag: 23. Dezember 1971

Offenlegungstag: 13. Juli 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 24. Dezember 1970

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: 116803-70

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Bis(aminomethyl)-cyclohexan

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Müller-Bore, W., Dr.; Manitz, G., Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.;
Deufel, P., Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.;
Finsterwald, M., Dipl.-Ing.; Grämkow, W., Dipl.-Ing.;
Patentanwälte, 3300 Braunschweig und 8000 München
und 7000 Stuttgart

72

Als Erfinder benannt: Tsuboi, Yukio; Aoyama, Tetsuo; Niigata (Japan)

DT 2164169

DR. MÜLLER-BORÉ DIPL.-PHYS. DR. MANITZ DIPL.-CHEM. DR. DEUFEL
DIPL.-ING. FINSTERWALD DIPL.-ING. GRÄMKOW
PATENTANWÄLTE

2164169

23. DEZ 1971

Fh/th - h 2145

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, Inc.
1-1, Uchisaiwai-cho 2 chome, Chiyoda-ku
Tokio, Japan

Verfahren zur Herstellung von Bis(aminomethyl)-cyclohexan

Priorität: Japan vom 24. 12. 1970
Nr. 116803/70

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Bis(aminomethyl)-cyclohexan, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Bis(aminomethyl)-cyclohexan durch Hydrieren von Xylylendiamin mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel in Gegenwart von Ruthenium oder einer Ruthenverbindung.

Es ist bekannt, daß Polyamide aus Bis(aminomethyl)-cyclohexan und einer organischen dibasischen Säure wie beispielsweise Adipinsäure, Sebazinsäure oder dergleichen erhalten werden können, und daß diese Polyamide verschiedene überlegene Eigenschaften aufweisen. Es ist auch bekannt, daß Polyurethan unter Verwendung von Bis(aminomethyl)-cyclohexan als Rohmaterial eine elastische Faser, einen Formgegenstand

209829/1103

Dr. Müller-Boré
33 Braunschweig, Am Bürgerpark 3
Telefon (0531) 73887

Dr. Manitz - Dr. Deufel - Dipl.-Ing. Finsterwald
8 München 22, Robert-Koch-Straße 1
Telefon (0811) 383845, Telex 5-22080 mbpat

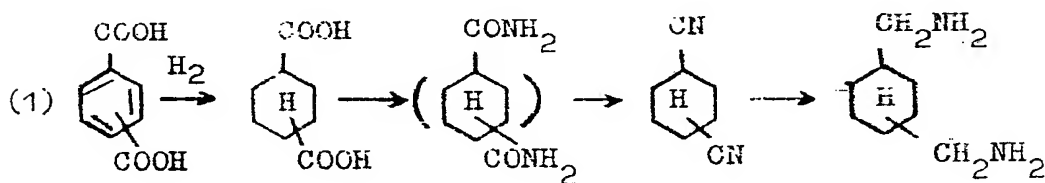
Dipl.-Ing. Grämkow
7 Stuttgart-Bad Cannstatt, Marktplatz 3
Telefon (0711) 587281

Bank: Zentralkasse Bayer. Volksbanken, München, Kto.-Nr. 8822 Postscheck: München 85486

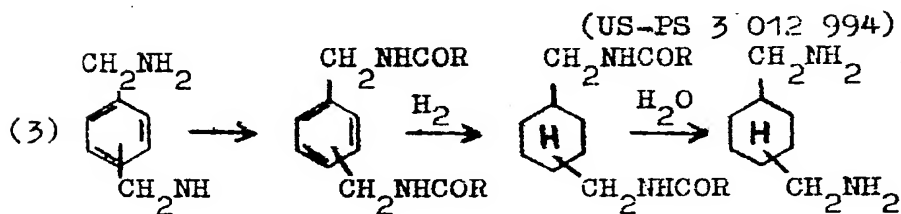
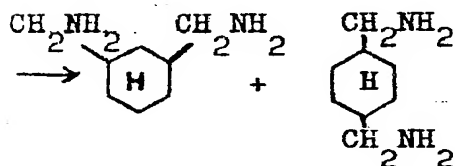
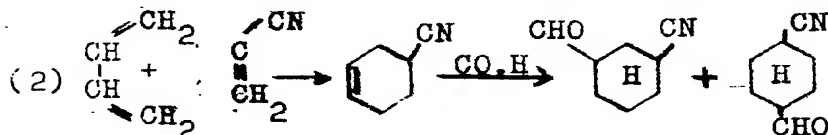
BAD ORIGINAL

oder Film mit außerordentlich überlegener Lichtbeständigkeit darstellt. Kürzlich hat Bis(aminomethyl)-cyclohexan auch Aufmerksamkeit insbesondere als Rohmaterial für Härtungsmittel für Epoxidharz gefunden.

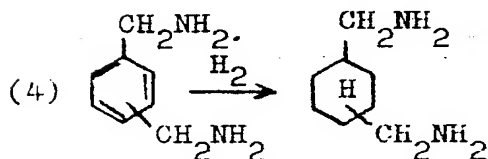
Bisher waren die folgenden Verfahren zur Herstellung von Bis(aminomethyl)-cyclohexan bekannt:



(Berichte 71, 759 - 767 (1938))



(US-PS 3 012 994)
(japanisches Patent 459 199)



(japanisches Patent 517 236)

209829/1103

BAD ORIGINAL

Diese herkömmlichen Verfahren haben jedoch jeweils Nachteile, wie im folgenden ausgeführt. Beim Verfahren (1) nämlich ist durch Hydrieren von Phthalsäure erhaltene Cyclodicarbonsäure verhältnismäßig instabil, und darüber hinaus weist das Verfahren viele Stufen auf und ist kompliziert, so daß die Ausbeute gering ist. Beim Verfahren (2) ist, obwohl die Kondensationsreaktion von 1,3-Butadien und Acrylnitril quantitativ verläuft, die Ausbeute in der nächsten Stufe der Oxidreaktion gering. Außerdem schwankt, obgleich 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan und 1,4-Bis(aminomethyl)-cyclohexan zusammen erzeugt werden, das Verhältnis eines Produktes zum anderen stark und dementsprechend ist die Qualität nicht einheitlich. Beim Verfahren (3) wird das Rohmaterial Xylylendiamin zuvor acyliert, dann hydriert, darauf mit einer Säure oder Alkali hydrolysiert und mit Äther oder Cyclohexan extrahiert, so wird die Ausbeute an Bis(aminomethyl)-cyclohexan verringert. Und beim Verfahren (4) wird Wasser oder eine organische Säure als Lösungsmittel verwendet, aber im Falle von Wasser wird die Ausbeute gering, während im Falle einer organischen Säure die Materialien für den Reaktionsbehälter begrenzt sind und darüber hinaus muß das Amin durch Zusatz von Alkali zum Zeitpunkt der Destillation freigesetzt werden.

Viele Versuche wurden zur Hydrierung des Xylylendiaminrings mit einem Rutheniumkatalysator durchgeführt, mit dem Ergebnis, daß zusätzlich zu Bis(aminomethyl)-cyclohexan als Nebenprodukte Methylbenzylamin und (Aminomethyl)methylcyclohexan entstanden und weiterhin im Falle milder Reaktionsbedingungen das Ausgangs-Xylylendiamin zuweilen unumgesetzt blieb, so daß es unmöglich war, die Ausbeute

209829/1103

BAD ORIGINAL

an Bis(aminomethyl)-cyclohexan auf über 85 Mol% zu verbessern. Darüber hinaus wurde aufgrund vieler Verunreinigungen die Destillationsausbeute auf etwa 85 % vermindert, so daß die Ausbeute an Bis(aminomethyl)-cyclohexan aus Xylylendiamin nur 60 bis 65 Mol% betrug.

So wurde nach weiterer Verbesserung gesucht und nunmehr dabei gefunden, daß, wenn flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel verwendet wird, die Bildung von Nebenprodukten wie beispielsweise Methylbenzylamin, (Aminomethyl)-methylcyclohexan usw. ganz erheblich vermindert werden konnte und darüber hinaus die Reaktionsausbeute an Bis(aminomethyl)-cyclohexan um 7 bis 20 Mol% gegenüber der Verwendung eines anderen Lösungsmittels als flüssigem Ammoniak verbessert werden konnte, was die Erfindung darstellt.

Andererseits wurden auch Versuche mit einem Rhodium- und einem Platinkatalysator durchgeführt, da aber deren Aktivität durch die katalysatorvergiftende Wirkung von Amin behindert wird, war es nicht möglich, die gewünschte Ausbeute zu erreichen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren waren die Verunreinigungen sehr wenig, so wurde die Destillationsausbeute an Bis(aminomethyl)-cyclohexan auf mehr als 95 % verbessert, und als Folge davon war die Endausbeute an Bis(aminomethyl)-cyclohexan aus Xylylendiamin 82 - 89 Mol%.

Ein Hauptziel der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Bis(aminomethyl)-cyclohexan in hoher Ausbeute durch Hydrieren von Xylylendiamin mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel in Gegenwart eines Ruthenkatalysators zu schaffen.

Erfindungsgemäß wird das Rohmaterial, das Xylylendiamin, welches ein meta- oder para-Xylylendiamin ist, in einer solchen Menge eingesetzt, daß seine Konzentration in einer Ammoniaklösung 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% beträgt. Die Reaktionstemperatur beträgt 70 bis 150 °C, vorzugsweise 90 bis 130 °C, und der Reaktionsdruck liegt bei 50 bis 500 kg/cm², vorzugsweise 100 bis 250 kg/cm². Unter diesen Bedingungen wird 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan aus einem meta-Xylylendiamin und 1,4-Bis(aminomethyl)-cyclohexan aus einem para-Xylylendiamin hergestellt.

Ist die Konzentration an Xylylendiamin in einer Ammoniaklösung geringer als 5 Gew.-%, sinkt die Raum-Zeit-Ausbeute, während bei über 80 Gew.-% die Selektivität des Katalysators schlechter wird. Auch wenn die Reaktionstemperatur über 150 °C steigt, treten leicht Nebenreaktionen auf, während bei unter 70 °C die Raum-Zeit-Ausbeute sinkt, und wenn der Reaktionsdruck unter 50 kg/cm² liegt, sinkt die Raum-Zeit-Ausbeute ebenfalls, während bei über 500 kg/cm² in starkem Maße Nebenreaktionen auftreten.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren unter solchen erwünschten Bedingungen, wie zuvor genannt, durchgeführt, wird die Bildung von Nebenprodukten wie beispielsweise Methylbenzylamin, (Aminomethyl)methylcyclohexan usw. stark vermindert, so daß die Reaktionsausbeute an Bis(aminomethyl)-cyclohexan verbessert werden kann.

Das bei der Durchführung des Verfahrens verwendete Ammoniak als Lösungsmittel muß flüssiges Ammoniak sein; mit flüssigem Ammoniakwasser oder Ammoniak-Alkohol kann die erfindungsgemäße Wirkung nicht erzielt werden.

Der erfindungsgemäß verwendete Rutheniumkatalysator enthält als Komponente Ruthenium, Ruthenoxid oder Ruthenhydroxid usw. Der Katalysator kann als einzige Katalysatorkomponente eingesetzt werden, wobei Ruthenoxid erwünscht ist und insbesondere RuO_2 am besten ist. Weiterhin kann die Katalysatorkomponente auf einem Träger vorliegen, wie beispielsweise Aluminiumoxid, Diatomeenerde oder Kohle. Im Falle der Verwendung eines Trägers beträgt die Menge an Katalysatorkomponente 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Katalysators.

Die zu verwendende Katalysatormenge liegt bei 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Xylylendiamin.

Die Herstellung von Bis(aminomethyl)-cyclohexan durch Hydrieren von Xylylendiamin gemäß der Erfindung kann entweder chargenweise unter Verwendung eines Autoklaven oder kontinuierlich unter Verwendung eines Stationärbettreaktors oder Flüssigbettreaktors erfolgen. Im Falle ansatzweiser Herstellung ist die Reaktion innerhalb 30 Minuten bis 3 Stunden unter den oben genannten Reaktionsbedingungen beendet. Im Falle kontinuierlicher Herstellung liegt die Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit der Ammoniaklösung von Xylylendiamin unter 7/h, vorzugsweise 0,5 bis 5/h.

Das Rohmaterial Xylylendiamin kann durch Hydrieren von Isophthalonitril mit Ammoniak als Lösungsmittel in Gegenwart eines Nickel- und/oder Kobaltkatalysators hergestellt werden.

Wie zuvor erwähnt, sind das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Bis(aminomethyl)-cyclohexan aus Xylylendiamin und das Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin aus Isophthalonitril gleich in bezug auf die Verwendung von Ammoniak als Lösungsmittel, und daher ist es möglich, Bis(aminomethyl)-cyclohexan kontinuierlich aus Isophthalonitril herzustellen. Dieses kontinuierliche Herstellungsverfahren ist sehr vorteilhaft.

Bevorzugte Beispiele des Verfahrens zur Herstellung von Bis(aminomethyl)-cyclohexan aus Xylylendiamin unter Verwendung flüssigen Ammoniaks als Lösungsmittel gemäß der Erfindung werden in folgenden gegeben: Ein Vergleichsbeispiel unter Verwendung eines anderen Lösungsmittels als flüssiges Ammoniak folgt dem bevorzugten Beispiel in jedem der ersten fünf Beispiele.

Beispiel 1

Ein Schüttelautoklav mit 400 ml Fassungsvermögen wurde mit 13,6 g meta-Xylylendiamin, 3 g eines Katalysators aus 5 Gew.-% Ruthen auf einem Kohlträger und 20 g flüssigem Ammoniak beschickt. Dann wurde kontinuierlich Wasserstoff bis zu einem Druck von 200 kg/cm² zugeführt, und die Hydrierung wurde bei einer Reaktionstemperatur von 105 °C durchgeführt. In 70 Minuten war die Absorption von Wasserstoff beendet. Die entstandene Reaktionslösung wurde ausgebracht, filtriert, um den Katalysator abzutrennen, und auf die Produkte analysiert. Die Ausbeuten waren 87,3 Mol-% 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan, 3,6 Mol-% 3-Methylbenzylamin, 4,5 Mol-% 1-Aminomethyl-3-methylcyclohexan und eine Spur meta-Xylylendiamin.

Die Hydrierung wurde weiterhin unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor durchgeführt, mit Ausnahme, daß Methanol anstelle des flüssigen Ammoniaks verwendet wurde. Die erhaltene Reaktionslösung wurde filtriert, um den Katalysator abzutrennen, und auf die Produkte analysiert. Die Ausbeuten waren 71,6 Mol-% 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan, 11,2 Mol-% 3-Methylbenzylamin, 10,8 Mol-% 1-Aminomethyl-3-methylcyclohexan und 0,3 Mol-% meta-Xylylendiamin.

Beispiel 2

Der gleiche Autoklav wie in Beispiel 1 wurde mit 13,6 g meta-Xylylendiamin, 0,3 g Ruthenoxid und 30 g flüssigem Ammoniak beschickt. Wasserstoff wurde dann kontinuierlich bis zu einem Druck von 150 kg/cm² zugeführt, und die Hydrierung wurde bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C durchgeführt. In 65 Minuten war die Absorption des Wasserstoffs beendet. Die erhaltene Reaktionslösung wurde ausgebracht, filtriert, um den Katalysator abzutrennen, und auf Produkte analysiert. Die Ausbeuten waren 87,1 Mol-% 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan, 5,0 Mol-% 3-Methylbenzylamin, 4,7 Mol-% 1-Aminomethyl-3-methylcyclohexan und 0,1 Mol-% meta-Xylylendiamin.

Die Hydrierung wurde weiterhin unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor durchgeführt, mit der Ausnahme, daß Wasser anstelle von flüssigem Ammoniak verwendet wurde. Die erhaltene Reaktionslösung wurde zur Abtrennung des Katalysators filtriert und auf Produkte untersucht. Die Ausbeuten waren 73,2 Mol-% 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan, 11,3 Mol-% 3-Methylbenzylamin, 9,7 Mol-% 1-Aminomethyl-3-methylcyclohexan und 0,4 Mol-% meta-Xylylendiamin.

Beispiel 3

Der gleiche Autoklav wie in Beispiel 1 wurde mit 13,6 g meta-Xylylendiamin, 3 g eines Katalysators aus 5 Gew.-% Ruthenium auf einem Gamma-Aluminiumoxidträger und 25 g flüssigem Ammoniak beschickt. Wasserstoff wurde dann kontinuierlich bis zu einem Druck von 150 kg/cm^2 eingeleitet, und die Hydrierung wurde bei einer Reaktionstemperatur von 115°C durchgeführt. In 75 Minuten war die Absorption des Wasserstoffs beendet. Die erhaltene Reaktionslösung wurde ausgebracht, zur Abtrennung des Katalysators filtriert und auf Produkte untersucht. Die Ausbeuten waren 87,1 Mol-% 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan, 3,8 Mol-% 3-Methylbenzylamin, 2,9 Mol-% 1-Aminomethyl-3-methylcyclohexan und 0,2 Mol-% meta-Xylylendiamin.

Die Hydrierung wurde weiterhin unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 25 g 28 Gew.-%iges Ammoniakwasser anstelle flüssigen Ammoniaks eingesetzt wurden. Die erhaltene Reaktionslösung wurde zur Abtrennung des Katalysators filtriert und auf Produkte analysiert. Die Ausbeuten waren 76,1 Mol-% 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan, 10,6 Mol-% 3-Methylbenzylamin, 8,6 Mol-% 1-Aminomethyl-3-methylcyclohexan und eine Spur meta-Xylylendiamin.

Beispiel 4

Der gleiche Autoklav wie in Beispiel 1 wurde mit 13,6 para-Xylylendiamin, 20 g eines Katalysators aus 5 Gew.-% Ruthenium auf einem Kohleträger und 20 g flüssigem Ammoniak beschickt. Wasserstoff wurde dann kontinuierlich bis zu 200 kg/cm^2 zugeführt, und die Hydrierung wurde bei einer Reaktionstemperatur von 105°C durchgeführt. In 65 Minuten

209829/1103

BAD ORIGINAL

war die Absorption des Wasserstoffs beendet. Die erhaltene Reaktionslösung wurde ausgebracht, zur Abtrennung des Katalysators filtriert und auf Produkte untersucht. Die Ausbeuten waren 88,4 Mol-% 1,4-Bis(aminomethyl)-cyclohexan, 3,2 Mol-% 4-Methylbenzylamin, 3,4 Mol-% 1-Aminomethyl-4-methylcyclohexan und 0,1 Mol-% para-Xylylendiamin.

Die Hydrierung wurde weiterhin unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor durchgeführt, mit der Ausnahme, daß Methanol anstelle des flüssigen Ammoniaks eingesetzt wurde. Die erhaltene Reaktionslösung wurde zur Abtrennung des Katalysators filtriert und auf Produkte untersucht. Die Ausbeuten waren 71,0 Mol-% 1,4-Bis(aminomethyl)-cyclohexan, 10,8 Mol-% 4-Methylbenzylamin, 12,2 Mol-% 1-Aminomethyl-4-methylcyclohexan und 0,4 Mol-% para-Xylylendiamin.

Beispiel 5

Ruthenkatalysatorpellets von 3,5 mm Durchmesser und 3,5 mm Höhe mit 0,5 Gew.-% Ruthenium auf Aluminiumoxid wurden in einer Menge von 1 300 ml in ein vertikales Reaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 41,5 mm und einer Höhe von 1 500 mm eingebracht und mit Wasserstoff aktiviert. Darauf wurde in diesem Reaktionsrohr eine Ammoniaklösung, in der die meta-Xylylendiamin-Konzentration 30 Gew.-% betrug, der Hydrierreaktion bei einer Reaktionstemperatur von 95 - 125 °C, einem Reaktionsdruck von 200 kg/cm², einer Lösungszufuhr rate von 1 200 g/h und einer Wasserstoffzufuhr rate von 300 l/h bei 0 °C und einer Atmosphäre unterworfen. 60 Minuten, nachdem die Reaktion stationär wurde, wurde dem Reaktor eine Probe entnommen und analysiert, mit dem Ergebnis, daß die Ausbeuten 93,4 Mol-% 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan, 2,2 Mol-% 3-Methylbenzylamin, 2,1 Mol-%

1-Aminomethyl-3-methylcyclohexan und eine Spur meta-Xylylendiamin betrugen.

Die Hydrierung wurde weiterhin unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor durchgeführt, mit der Ausnahme, daß Methanol als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Die erhaltene Reaktionslösung wurde untersucht, mit dem Ergebnis, daß die Ausbeuten 81,2 Mol-% 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan, 8,6 Mol-% 3-Methylbenzylamin, 8,1 Mol-% 1-Aminomethyl-3-methylcyclohexan und eine Spur meta-Xylylendiamin betrugen.

Beispiel 6

Ein vertikales Reaktionsrohr (I) mit einem Innendurchmesser von 41,5 mm und einer Höhe von 1 500 mm und ein vertikales Reaktionsrohr (II) mit dem gleichen Innendurchmesser wie zuvor und einer Höhe von 3 000 mm wurden miteinander verbunden. Das Reaktionsrohr I wurde dann mit 1 300 ml Katalysatorpellets von 3,5 mm Außendurchmesser und 3,5 mm Höhe aus 45 Gew.-% Nickel, 1,7 Gew.-% Kupfer und 1,7 Gew.-% Chrom auf einem Diatomeenerde-Träger und das Reaktionsrohr II mit 2 600 ml Katalysatorpellets von 3,5 mm Durchmesser und 3,5 mm Höhe ~~aus~~ mit einem Gehalt von 0,5 Gew.-% Ruthenium auf einem Gamma-Aluminiumoxidträger beschickt. Die beiden Katalysatoren wurden mit Wasserstoff aktiviert, und darauf wurde eine an Isophthalonitril 15 Gew.-%ige Ammoniaklösung in das Reaktionsrohr I eingebracht, das Isophthalonitril wurde bei einer Reaktionstemperatur von 70 bis 100 °C und einem Reaktionsdruck von 150 kg/cm² hydriert, um meta-Xylylendiamin zu ergeben, das dann in das Reaktionsrohr II gebracht und bei einer Reaktionstemperatur von

100 bis 130 °C und einem Reaktionsdruck von 150 kg/cm² hydriert wurde, um 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan zu ergeben. Die Ausbeute an Xylylendiamin lag bei 92,3 Mol-%, aber als Folge der Analyse einer Probe des Reaktionsproduktes lagen die Ausbeuten, bezogen auf Isophthalonitril bei 86,5 Mol-% 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan, 4,6 Mol-% 3-Methylbenzylamin und 6,8 Mol-% 1-Aminomethyl-3-methylbenzylamin. Die Reaktionsausbeute von 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan zu meta-Xylylendiamin war 93,8 Mol-%.

-Patantansprüche-

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Bis(aminomethyl)-cyclohexan, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß Xylylendiamin mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel in Gegenwart eines Rutheniumkatalysators hydriert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß eine Konzentration an Xylylendiamin in der Ammoniaklösung von 5 bis 80 Gew.-%, eine Reaktionstemperatur von 70 bis 150 °C und ein Reaktionsdruck von 50 bis 500 kg/cm² angewandt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß als Xylylendiamin meta-Xylylendiamin unter Bildung von 1,3-Bis(aminomethyl)-cyclohexan als Produkt eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß als Xylylendiamin para-Xylylendiamin zur Bildung von 1,4-Bis(aminomethyl)-cyclohexan als Produkt eingesetzt wird.